

Photoleitung und Excitonen

Keßler, Franz Rudolf

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1992 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.77-102



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

FRANZ RUDOLF KESSLER*, Braunschweig

Photoleitung und Excitonen**

Braunschweig, 15. Mai 1992***

Kurzfassung:

Nach einem Rückblick auf die Historie der Entdeckung des Phänomens der Photoleitung, das als „*experimentum crucis*“ für die Einordnung eines Festkörpers als „Halbleiter“ gilt, wird die Entwicklung der mikrophysikalischen Deutung dieses „inneren lichtelektrischen Effektes“ vorgestellt. Dabei spielen Gesichtspunkte wie Quantenausbeute, Löcherleitung im Valenzband und die Bildung eines Excitons eine besondere Rolle. Für die Photonenabsorption kann es bei der Überlagerung von Anregungsmechanismen beim optischen Interbandübergang zu einer „Verzweigung“ kommen, so daß bei der Bildung von Excitonen ein selektiver Quantenausbeutedefekt im Spektralverlauf der Photoleitung erscheint. Der Abbau des Excitonen-Anregungszustandes unterliegt seinerseits einer temperaturabhängigen „Verzweigung“. Die Vielfalt der darauf basierenden photoelektrischen Erscheinungen wird vorgestellt. Dabei spielt die Photoleitung im Magnetfeld („Magnetophotoleitung“) eine besondere Rolle, weil die Strukturierung der Bänder in Landau-Niveaus zu einem „oszillatorischen“ Photoleitungsspektrum führt, dessen (positive oder negative) Korrelation zur oszillatorischen Magnetoabsorption zahlreiche mikrophysikalische Parameter der Elektronenzustände im Halbleiter zu bestimmen gestattet.

I. Einleitung und Geschichte der Photoleitung

Unter Photoleitung, häufig auch als „Innerer lichtelektrischer Effekt“ bezeichnet, versteht man die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Festkörpern unter der Einwirkung von Licht. In diesem Sinne wurde die Photoleitung 1873 von W. Smith in der Überseekabelstation Valentia/Irland entdeckt, als er einen hinreichend hochohmigen Vorwiderstand suchte, um die Überseekabel während der Verlegung auf ordnungsgemäße Funktion überprüfen zu können [1]. Statt eines umfangreichen und unhandlichen Drahtwiderstandes versuchte W. Smith den Einsatz eines relativ kurzen Stabes aus hexagonalem Selen. Er beobachtete dabei, daß sich der Widerstand dieses Selenstabes unter Lichteinwirkung verringerte.

Nach dem heutigen Verständnis der elektronischen Leitfähigkeit eines Festkörpers handelt es sich bei dem Element Selen in der hexagonalen kristallinen Modifikation um einen Halbleiter und bei der Photoleitung um eine Generation freier Ladungsträger

* Univ.-Prof. em. Dr. F. R. Kessler · Am Krausberg 12 · 52351 Düren

** Aus dem Institut für Halbleiterphysik und Optik der Technischen Universität Braunschweig.

*** Schriftform des am 15.5.1992 in Hannover vor der „Klasse für Naturwissenschaften und Mathematik“ der „Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft“ gehaltenen Vortrages.

durch Photonen in einem Ein-Quanten-Prozeß. Das heißt, daß die Photonenenergie bei der Photonenabsorption umgesetzt wird in die Anregung eines primär gebundenen Elektrons in einen freien, also im elektrischen Feld beweglichen Zustand, in dem es dann also durch seine „Driftbewegung“ Ladung transportiert. Diese optische Anregungsmöglichkeit zur Photoleitung ist heute ein „experimentum crucis“ zum Nachweis, daß ein Festkörper ein Halbleiter und kein Metall ist.

Die Photoleitung wurde sehr bald als ein physikalisch wichtiges Phänomen erkannt und als eine Quelle zahlreicher technischer Anwendungen richtig eingeschätzt. Die in der Anlage beigelegte Aufstellung zur „Geschichte der Photoleitung“ mag dem an Details Interessierten die entsprechenden Daten in die Hand geben.

Die vorliegenden Ausführungen greifen einen speziellen Aspekt der Photoleitung heraus, und zwar die Entwicklung des Verständnisses der Photoleitung im Zusammenhang mit dem Phänomen, daß die Photoleitung in der hier ausschließlich ins Auge gefaßten Form der „Eigenphotoleitung“ als optische Generation eines Elektron-Loch-Paares zu verstehen ist. Dabei ist das „Loch“ ein (nur quantenmechanisch interpretierbarer) freier Teilchenzustand, dem eine positive Elementarladung zuzuordnen ist. Insofern werden also bei dem Ein-Quanten-Prozeß durch ein Photon zwei(!) freie Ladungsträger produziert.

Da das negative Elektron und das positive Loch über die Coulombkraft miteinander wechselwirken und einen wasserstoffähnlichen Bindungszustand eingehen, d. h. ein sogenanntes „Exciton“ bilden, das elektrisch neutral ist, sollte eigentlich gar keine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit unter Lichteinwirkung auftreten. Wie muß also unter diesen Aspekten Photoleitung verstanden werden?

Es wird sich zeigen, daß man zunächst die Existenz des Excitons gerade insofern durch Messung der Photoleitung nachweisen kann, als seine Generation unter bestimmten Bedingungen, und zwar speziell bei tiefen Temperaturen, zu einer Reduktion der Zahl der erzeugten freien Ladungsträger pro absorbiertem Photon führt (sogenannter „Quantenausbeutedefekt“). Zur Bestimmung der Quantenausbeute werden dabei die Strukturen in der Spektralfunktion der Photoleitung mit denen in der Absorption verglichen. Bei Excitonenbeteiligung erwartet man je nach Temperatur eine positive oder eine negative Korrelation zwischen den spektralen Selektivitäten in Absorption und Photoleitung.

Betrachtungen zum Einfluß von Excitonen auf die Photoleitung wurden schon relativ früh, d. h. in den 50-er Jahren, angestellt und entsprechende Experimente durchgeführt. Diese beziehen sich z. B. sowohl auf die direkte, als auch auf die indirekte Absorptionskante von Germanium (zur Unterscheidung beider Absorptionskanten vgl. weiter unten). J. Jaumann stellte diese frühen Ergebnisse u. a. in seinem 1958 gehaltenen Übersichtsreferat vor [14].

Das Korrelationsverhalten zwischen Absorption und Photoleitung wird noch signifikanter, wenn man die Photoleitung in einem äußeren Magnetfeld verfolgt, denn die Spektralfunktionen in Absorption und Photoleitung werden aufgrund der Landau-Niveau-Strukturierung des Leitungs- und Valenzbandes „oszillatorisch“. Die „Perio-

dizität“ kann dabei mit der Stärke des Magnetfeldes variiert werden, was die Signifikanz der Korrelationsfeststellung erhöht.

Die „oszillatorische Magnetophotoleitung“ ist damit ein sehr interessanter Teilaspekt der Photoleitung in Verbindung mit der Excitonenfrage. Darüber hinaus können auch andere Halbleiterparameter auf diese Weise bestimmt werden, z. B. die effektive Masse der freien Ladungsträger aus der entnehmbaren Zyklotronresonanzfrequenz. Die Messung der Photoleitungsspektren unter diesen Aspekten ist ein relativ „geschicktes“ Experiment, denn die Probe ist dabei ihr eigener Detektor und die Meßgröße fällt als reine Strom- oder Spannungsmessung an.

Technisch gesehen ist Photoleitung ein wichtiger Bestandteil der „Optoelektronik“ bzw. der Strahlungsmeßtechnik. Diese Anwendungen profitieren selbstverständlich von jeder Art Grundlagenkenntnis, die die Forschung vermittelt.

Als Beispielfall wird in der vorliegenden Arbeit zwar nur der Halbleiter Germanium vorgestellt, dies ist aber Orientierung genug, denn die Mechanismen sind bei allen Halbleitern mutatis mutandis die gleichen.

II. Atomistische Primärerklärung der Photoleitung

Die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit eines Festkörpers wird nach atomistischer Auffassung des Stromtransportes beschrieben durch entweder eine Erhöhung der Zahl der verfügbaren freien Ladungsträger pro Volumeneinheit oder durch die Erhöhung der Beweglichkeit der bereits im Dunkeln vorhandenen freien Ladungsträger. Prinzipiell wäre auch eine Kombination beider Effekte möglich. Diese Interpretation stützt sich auf die sich gegen Ende des 19. Jahrhunderts durchsetzende Erkenntnis, daß die Elektronen als Bestandteil der Atome durch ihre körperliche Bewegung den Ladungstransport durchführen.

Die „Beweglichkeit“ der Elektronen ist dabei die pro herrschender Feldstärke im Material aufgenommene Geschwindigkeit in Feldrichtung. Diese von außen provozierte Geschwindigkeit wird als „Driftgeschwindigkeit“ bezeichnet und damit von der thermisch bedingten „Wimmelbewegung“ unterschieden, die der Brownschen Molekularbewegung gleicht. Diese hat keinen Stromtransport im makroskopischen Sinne zur Folge, da sich im zeitlichen Mittel für ein Elektron, bzw. momentan für ein Ensemble von Elektronen, keine resultierende Ortsbewegung ergibt. Die Wimmelbewegung ist lediglich Ursache eines „Rauschens“ in der Spannung am stromlosen Widerstand („Widerstandsrauschen“).

Aufgrund dieser atomistisch-korpuskularen Vorstellung gilt für die spezifische Leitfähigkeit σ eines Materials durch Elektronen die Beziehung:

$$\sigma = e \cdot b \cdot N \quad (1)$$

mit: e = Betrag der Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19}$ [Coulomb]

b = Betrag der Beweglichkeit in [$\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$]

N = Konzentration der freien Elektronen in [$1/\text{m}^3$]

Schließt man eine durch Licht ausgelöste Beweglichkeitsänderung aus (vgl. den Hinweis im Kapitel VI. „Schlußbemerkungen“), so besteht „Photoleitung“, d. h. die

Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit um den Wert $\Delta\sigma$, aus der Steigerung der Konzentration der freien Ladungsträger um den Wert ΔN , so daß gilt:

$$\Delta\sigma = e \cdot b \cdot \Delta N \quad (2)$$

Die speziellen Phänomene der Photoleitung, wie etwa die „negative Photoleitung“, d.h. die Erniedrigung des elektrischen Leitwertes eines Festkörpers unter Lichteinwirkung, oder die „persistierende Photoleitung“, d.h. das Bestehenbleiben einer Leitwerterhöhung auch nach Abschalten der Beleuchtung, können damit natürlich nicht erklärt werden. Diese Phänomene sind jedoch spezieller Natur und meist auf inhomogene Strukturen oder spezifisch präparierte Materialien beschränkt. Sie werden hier grundsätzlich außer Betracht gelassen.

Da die Bindung der Atome zu einem Halbleiter auf der Wechselwirkung der Elektronen der Elektronenhüllen der Atome beruht, die den „äußeren“ Bereich der Atome darstellen, liegt die Erklärung nahe, daß die Photoleitung auf der Freisetzung eines „äußeren“, aber zunächst in der Atombindung „festgelegten“, also „gebundenen“ Elektrons besteht. Die erforderliche Mindest-Freisetzungsenergie wird durch das Photon mit seiner Quantenenergie $h\nu$ aufgebracht*). Das Elektron wird damit von einem Anfangsenergiezustand $E(1)$ auf den Energiezustand $E(2)$ „angehoben“, in dem es frei beweglich ist. Ist die Energie des Photons größer als die Energiedifferenz $E(2) - E(1)$, so erhält das freie Elektron den Energieüberschuß als kinetische Energie $E(\text{kin})$. Es gilt also die Energiebilanz:

$$h\nu = E(2) - E(1) + E(\text{kin}) \quad (3)$$

In einer entsprechenden graphischen Darstellung auf der Energieskala als Ordinate (Abb. 1) ist demnach oberhalb des Energieniveaus $E(2)$ ein Energiekontinuum darzustellen mit $E(2)$ als Nullpunkt der kinetischen Energie $E(\text{kin})$.

Innerhalb dieses Energiekontinuums steigt das photoelektrisch freigesetzte Elektron dann nochmals zu höheren Energien auf, wenn es im elektrischen Feld zur Stromleitung eine Driftgeschwindigkeit und damit eine zusätzliche kinetische Energie erhält.

Da das Photon bei der energetischen Anhebung des Elektrons selbst absorbiert wird, besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Photoleitung. In diesem Zusammenhang wurde von Pohl und Mitarbeitern in den zwanziger Jahren in Göttingen der Begriff der „Quantenausbeute“ eingeführt. Die Quantenausbeute ist der Quotient aus der Zahl der erzeugten freien Elektronen und der Zahl der absorbierten Photonen in einem gegebenen Volumen. Im Sinne der Primärerklärung der Photoleitung ist demnach eine Quantenausbeute $\eta = 1$ zu erwarten, wenn neben dem photoelektrisch wirksamen Wechselwirkungsprozeß zwischen Licht und Materie kein anderer Absorptionsmechanismus existiert. Tatsächlich haben Gudden und Pohl bei der Untersuchung der Photoleitung von Diamant (vgl. die Geschichtstabelle) dort eine Quantenausbeute von Eins bei der Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung gefunden.

*) h = Plancksches Wirkungsquantum = $4,13567 \cdot 10^{-15}$ eV/Hz

ν = Frequenz des Lichtes als elektro-magnetische Welle (in Hz)

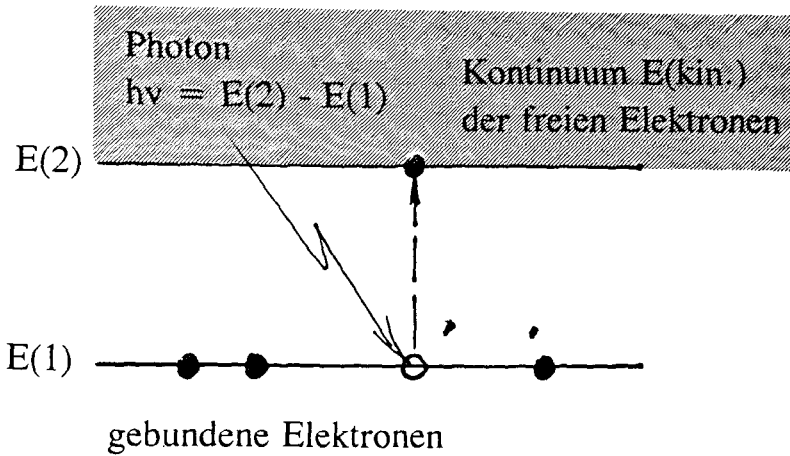


Abb. 1:
Skizze zur Primärerklärung der Photoleitung in Halbleitern
(zur Erläuterung siehe Text).

Bei bestehender zusätzlicher Absorption muß demnach die photoelektrische Quantenausbeute zwischen Null und Eins liegen, denn ein entsprechender Teil der absorbierten Photonen bleibt in diesem Fall in Bezug auf die Photoleitung unwirksam.

Auf den tatsächlich beobachtbaren Fall einer Quantenausbeute größer Eins soll hier nicht näher eingegangen werden, denn dieser tritt nur dann auf, wenn die Photonenenergie größer ist als der zweifache Wert von $E(2) - E(1)$. In diesem Fall kann ein erstes photoelektrisches Elektron dank seiner kinetischen Energie in Folge eines abbremsenden Stoßes mit einem gebundenen Elektron ein weiteres Elektron freisetzen („Impact-Ionisation“ bei der „Thermalisierung“).

Nach Abschalten der Bestrahlung verschwindet die Photoleitung in einem zeitlichen Abklingprozeß, der in der Regel exponentiell verläuft. Die entsprechende Relaxationszeit (gleich der Zeit für den Abfall auf $1/2, 72 \dots$ des anfänglichen Ausgangswertes) wird in anthropomorpher Weise häufig auch als „Lebensdauer“ der freien, optisch generierten Elektronen bezeichnet. Dieses Abklingen der zusätzlichen spezifischen Leitfähigkeit auf Null in endlicher Zeit ist eine Folge der Rückkehr der freien Elektronen in den ursprünglichen gebundenen Zustand in einem statistisch ablaufenden Prozeß des „Wieder-eingefangen-werdens“ in den stabileren Bindungszustand im Festkörperverband.

Dieser als „Rekombination“ zu bezeichnende Prozeß findet ständig mit einer bestimmten, zur Konzentrationserhöhung ΔN proportionalen Rate statt („Rekombinationsrate“ in der Dimension $[1/(m^3 \cdot \text{sec})]$) auch während des optischen Generationsprozesses durch die Bestrahlung (entsprechend einer analogen optischen „Generationsrate“). Insofern ist die zusätzliche Konzentration freier Elektronen ΔN immer nur diejenige Größe der „Überschußträgerkonzentration“, die sich im stationären Gleichgewichtsfall zwischen Generation und Rekombination einstellt.

Die praktisch vorliegenden Lebensdauern variieren je nach Material und Kristallperfektion um mehrere Größenordnungen. Als ein guter Richtwert erscheint die Lebensdauer in hochreinem Germanium von ca. $1\text{E-}4$ [sec] bei Zimmertemperatur. Verunreinigungen und Strukturstörungen reduzieren die Lebensdauer etwa proportional zu ihrer Konzentration.

III. Eigenphotoleitung und Generation von Elektron-Loch-Paaren

Die moderne Interpretation der Photoleitung der Halbleiter basiert nicht mehr auf dem klassisch-korpuskularen Bild der inneren Freisetzung zunächst lokalisierter Elektronen, sondern verwendet die Beschreibung des Elektrons im Wellenbild, d.h. sie stellt das Elektron als „Materialwelle“ im Sinne de Broglies dar.

Die für die vorliegenden Betrachtungen wichtigste Konsequenz ist die Tatsache, daß auch die gebundenen Elektronen eines Halbleiters ein (begrenztes) Energiekontinuum bevölkern. So erweitert sich das Ausgangsenergieniveau $E(1)$ zu einem „Valenzband“ (vgl. Abb. 2). Im Valenzband eines Halbleiters bei hinreichend tiefen Temperaturen besteht jedoch nicht die Möglichkeit der Energieerhöhung durch einzelne Elektronen, also kann auch keine Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld aufgenommen werden, und es entfällt eine entsprechende Berücksichtigung in der Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit gemäß Gl. (1):

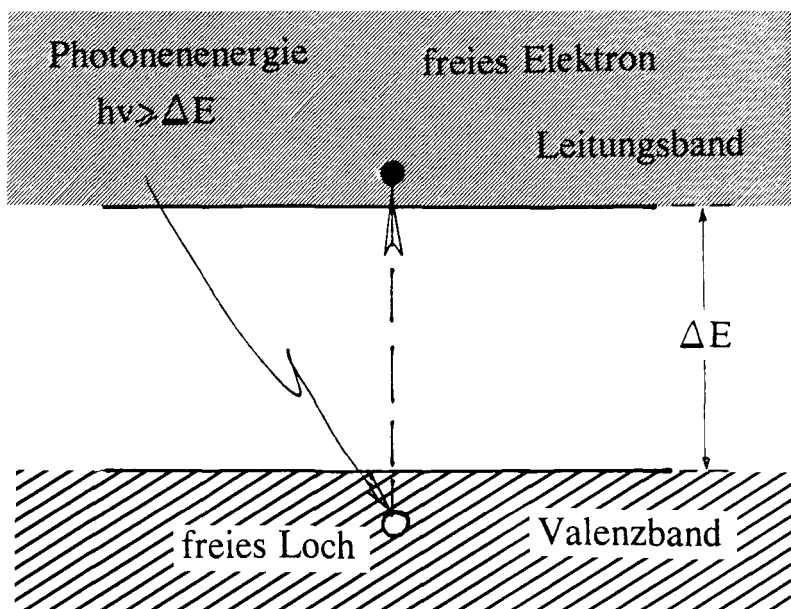


Abb. 2:

Skizze zur Eigenphotoleitung eines Halbleiters als optische Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband (dort entsteht ein „Loch“) in das Leitungsband.

Ursache dieser Unbeweglichkeit ist die diskrete Struktur eines Valenzbandes in der Form bestimmter Quantenzustände. Die wiederum können nach Aussage des „Pauli-Prinzips“ nur jeweils von einem einzigen Elektron eingenommen werden. Da im Valenzband die Zahl der Quantenzustände genau gleich ist der Zahl der Elektronen, die zur Besetzung bereitstehen, ist das Valenzband genau voll besetzt*) und jedes Elektron „blockiert“, was eine Aufnahme von kinetischer Energie im elektrischen Feld angeht.

Wird durch die Photonenanregung jedoch ein Elektron aus dem Valenzband in den freien Zustand im darüber befindlichen „Leitungsband“ versetzt, so entsteht auch im Valenzband Bewegungsmöglichkeit. Die Beschreibung der dann möglichen vielfältigen energetischen Umordnungen gelingt leichter in einer Betrachtungsumkehr: Der freie Platz verhält sich so wie ein positives(!) Elektron und gilt damit als eigenständiger freier Ladungsträger. Die Bezeichnung als „Loch“ (engl.: hole) ist üblich und entspricht der Beschreibung einer in Wasser aufsteigenden Luftblase, mit der es uns geläufigerweise ebenso leichter ist, die tatsächlich herabfließende Wasserbewegung zu erfassen.

Die Existenz der elektrischen Stromleitung durch „Löcher“ und deren positives Ladungsvorzeichen sind inzwischen in vielfältiger Weise experimentell nachgewiesen worden. Die Bewegung eines Loches im elektrischen Feld beruht letztlich auf der Delokalisierung der gebundenen Elektronen im Sinne der Ausbreitung von Wellen.

Mit der Photonenabsorption und Produktion eines freien Elektrons ist also immer auch die Produktion eines Loches als weiterem freien Ladungsträger verbunden. In Konsequenz dieser Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch ein Photon ist die Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit zu schreiben in der Form

$$\Delta\sigma = e[b(n) + b(p)] \cdot \Delta N \quad (4)$$

(Indizierung „n“ = „negativ“ für Elektronen, bzw. „p“ = „positiv“ für Löcher)

Dabei ist berücksichtigt, daß stets gilt

$$\Delta N(n) = \Delta N(p) = \Delta N, \quad (5)$$

aber das Loch generell eine andere Beweglichkeit $b(p)$ besitzt als das Elektron $b(n)$.

Die Definition der Quantenausbeute bezieht sich dementsprechend auf die Produktion eines Elektron-Loch-Paares.

Abb. 3 zeigt eine frühe Messung der Quantenausbeute von Germanium bei Zimmertemperatur [2]. Der dargestellte Spektralbereich erfaßt die Photoleitung von der Einsatzschwelle bei ca. $2,0\ \mu\text{m}$ Wellenlänge an bis zu $1,0\ \mu\text{m}$ Wellenlänge entsprechend $0,62\ \text{eV}$ bis $1,24\ \text{eV}$ Photonenenergie. Die Anregung der Elektronen erfolgt dabei aus dem Valenzband im sogenannten indirekten Übergang auf der niederenergetischen Seite und im direkten Übergang auf der höherenergetischen Seite (zur Diskussion dieser beiden unterschiedlichen Übergangsarten und der dabei jeweils unterschiedlichen Schwellenenergie für die Photonen vgl. weiter unten). Im gesamten Spektralbereich liegt die Quantenausbeute nahe bei Eins.

*) Mit der Voraussetzung „hinreichend tiefer Temperatur“, d.h. $kT \ll \Delta E$, sei eine rein thermische Elektronenanregung im Leitungsband ausgeschlossen.

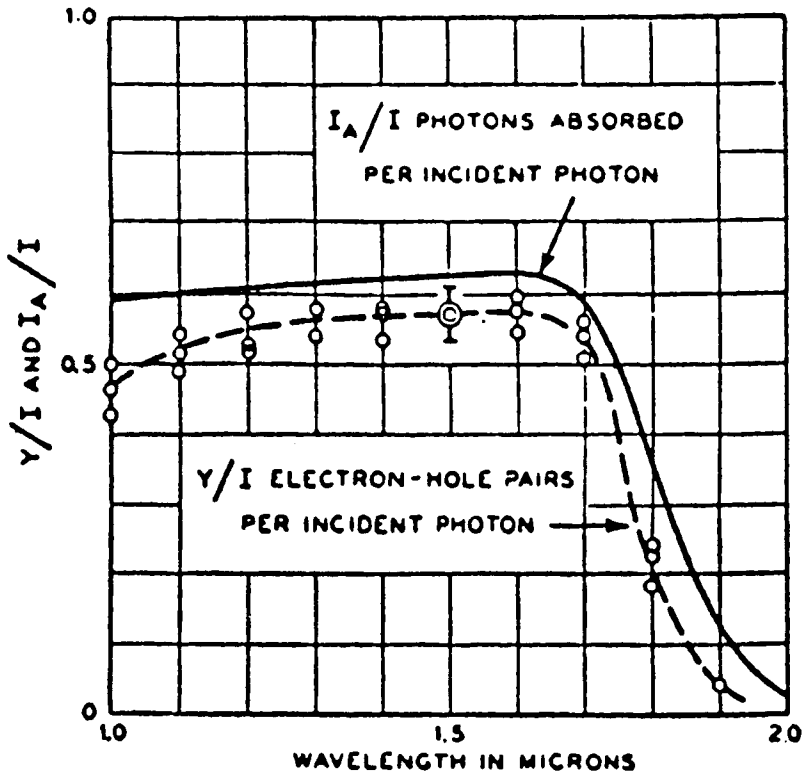


Abb. 3:

Spektralverlauf der Zahl der absorbierten Photonen (—) und der generierten Elektron-Loch-Paare (---) pro einfallendem Photon in Germanium bei der Temperatur 300 Kelvin als Funktion der Wellenlänge in μm .

Nach F.S. Goucher [2].

Der Abbau der Photoleitung nach Abschalten der Bestrahlung ist nunmehr als eine Rekombination eines freien Elektrons mit einem Loch aufzufassen. Als Folge der wellenmechanischen Delokalisierung und Ununterscheidbarkeit der Elektronen und Löcher kann diese „Elektron-Loch-Paar-Rekombination“ an jeder Stelle in beliebiger Kombination erfolgen, d. h. ohne Bezug auf die ursprüngliche partnerschaftliche Generation.

Der hier ins Auge gefaßte Photoleitungsmechanismus mit der Produktion jeweils eines Elektron-Loch-Paares pro absorbiertem Photon ist dem Halbleitermaterial eigentümlich, d. h. er ist primär unabhängig von (kleineren) Strukturstörungen und/oder Verunreinigungsgraden. Er wird deshalb auch als „Eigenphotoleitung“ („intrinsic photoconductivity“) bezeichnet.

Die den Einsatz der Photoleitung begleitende Absorption ist durch einen relativ scharfen Einsatz bei $h\nu = \Delta E$ gekennzeichnet („Absorptionskante“), wobei ΔE der energetisch minimale Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband ist. Die spektrale

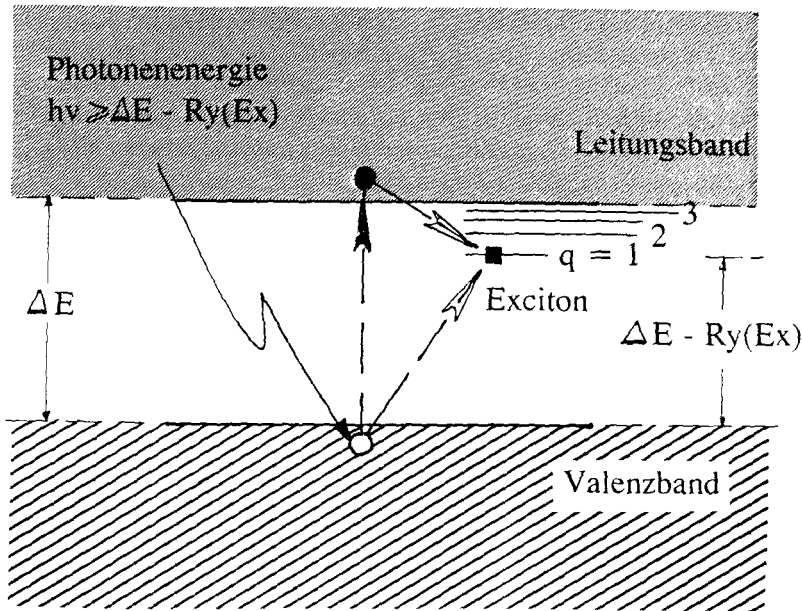


Abb. 4:

Skizze zur Erläuterung der energetischen Lage der Excitonenniveaus in der Bandlücke eines Halbleiters und der Entstehung eines Excitons aus der Bindung eines freien Elektrons an ein Loch.

Lage dieser Absorptionskante ist eines der materialtypischen Merkmale eines Halbleiters.

Neben der Eigenphotoleitung existiert in dotierten (oder verunreinigten) Halbleitern noch eine sogenannte Störstellenphotoleitung, bei der das Photon von einer „Störstelle“ (Fremdatom oder Strukturstörung) ein Elektron ablöst oder dort die Aufnahme eines Elektrons aus dem Valenzband bewirkt. Die Störstelle ist zwar dann ionisiert, bleibt aber ortsfest und damit ohne Einfluß auf die spezifische Leitfähigkeit. So entsteht eine „unipolare“ Photoleitfähigkeit, bei der entweder freie Elektronen oder Löcher auftreten. Die Störstelle wird entsprechend als „Donator“ oder „Akzeptor“ bezeichnet.

Die Photonenmindestenergien für diese Störstellenphotoleitung liegen im allgemeinen zwischen 0,01 eV und 0,1 eV. Dieser Spektralbereich fällt deshalb im allgemeinen nicht mit dem der Eigenphotoleitung zusammen. – Die Störstellenphotoleitung wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter diskutiert.

IV. Excitonen

Die Existenz von freien Elektronen und Löchern unterschiedlichen Ladungsvorzeichens nebeneinander kann nicht ohne die anziehende Wirkung betrachtet werden, die im Sinne der Coulombkraft zwischen zwei punktförmigen heteropolaren Ladungen besteht. Diese Situation entspricht der Wechselwirkung zwischen einem Elektron und

einem Proton genau. Dort entsteht ein gebundener Zustand in der Form des Wasserstoffatoms. Der in analoger Weise entstehende gebundene Zustand zwischen Elektron und Loch ist das „Exciton“ [7]. Es ist ein neues, nach außen neutrales Teilchen, das in seinen diskreten Energiezuständen „Wasserstoffähnlichkeit“ besitzt. Allein die Quantitäten sind geändert, da die träge Löchermasse nur etwa der trägen Masse eines Elektrons entspricht und damit ca. 1835-mal kleiner ist als die träge Masse des Protons. Das Exciton hat dementsprechend eine kleinere Rydbergkonstante $Ry(Ex)$, d.h. Ionisierungsenergie. Die Energiezustände des Excitons lassen sich damit als Funktion der Hauptquantenzahl q in der bekannten Form schreiben:

$$E(q) = -Ry(Ex) \cdot \frac{1}{q^2} \quad (6)$$

Bezieht man $Ry(Ex)$ auf die Rydbergkonstante des Wasserstoffatoms $Ry(H) = 13,6 \text{ eV}$, so läßt sich in guter Näherung $Ry(Ex)$ wie folgt berechnen:

$$Ry(Ex) = Ry(H) \cdot m(\text{red})/\epsilon_{\text{rel}}^2 \quad (7)$$

$m(\text{red})$ ist dabei die aus den trägen Massen von Elektron $m(n)$ und Loch $m(p)$ gebildete reduzierte träge Masse des Excitons:

$$1/m(\text{red}) = 1/m(n) + 1/m(p) \quad (8)$$

Ferner ist ϵ_{rel} die relative statische Dielektrizitätskonstante des betrachteten Halbleiters.

Befindet sich das Exciton im Grundzustand mit der Hauptquantenzahl $q = 1$, so ist bei seiner Entstehung die Bindungsenergie $Ry(Ex)$ freigesetzt worden. Für den Quantenprozeß der Elektron-Loch-Paar-Generation mit „gleichzeitiger“ Excitonenbildung bedeutet dies jedoch, daß die erforderliche Photonenenergie schon von vornherein um den Betrag $Ry(Ex)$ kleiner sein kann als ΔE , d.h. der Bandabstand. In einem zu Abb. 2 analogen „Bändermodell“ (vgl. Abb. 3) ist folgerichtig der Excitonengrundzustand um den Betrag $Ry(Ex)$ unterhalb des Leitungsbandes einzutragen.

Die entsprechenden optischen Absorptionsprozesse zur Bildung von Excitonen beginnen also bereits bei der Mindestphotonenenergie:

$$h\nu(\text{min}) = \Delta E - Ry(Ex) \quad (9)$$

Entsprechend der scharfen Energieniveausituation tritt die Absorption dabei nur in der Form einer relativ schmalen Absorptionslinie im Spektrum auf.

Da auch Bildungsprozesse direkt in Excitonenzustände anderer Quantenzahlen stattfinden können, ist das Absorptionsspektrum im Bereich vor der Absorptionskante entsprechend linienhaft strukturiert (siehe Abb. 5 als schematische Skizze). Die erste Excitonenabsorptionslinie mit $q = 1$ ist dabei am ausgeprägtesten, während die anderen Linien mit wachsenden Hauptquantenzahlen des Excitons schwächer werden und in wachsendem Maße ineinanderfließen, da ja die Abstände nach Gl. (6) immer enger werden.

Bei Photonenenergien $h\nu \geq \Delta E$ werden die Excitonen direkt ionisiert, so daß sich ein Absorptionskontinuum anschließt, daß dem der früheren Absorptionskante ähnelt,

Absorption bzw. Photoleitung

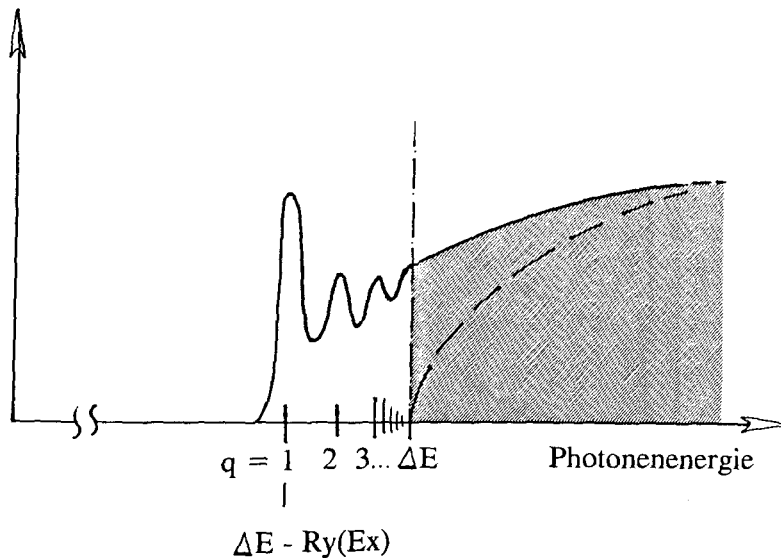


Abb. 5:

Skizze zum Spektralverlauf der Absorption und der Photoleitung im Bereich der Absorptionskante eines Halbleiters: a) Absorption und Photoleitung ohne Berücksichtigung von Excitonen (----);

b) Absorption und Photoleitung im Fall der Excitonengeneration:

Absorptionsverlauf bei $kT \ll Ry(Ex)$ (—). Der Teil der Spektralfunktion mit auftretender Photoleitung ist dabei mit Schraffur unterlegt. Bei $kT \gg Ry(Ex)$, d. h. thermischer Dissoziation der Excitonen, folgt die Photoleitung in positiver Korrelation der Absorption (—).

aber mit höheren Werten beginnt. Hierin macht sich die verbleibende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den nunmehr freien Bestandteilen des Excitons, dem freien Elektron und Loch, doch noch bemerkbar.

Die Ionisierungsenergie $Ry(Ex)$ der Excitonen ist relativ klein im Vergleich zum Bandabstand ΔE . Sie beträgt, berechnet mit typischen Werten nach Gl. (7), nur einige meV. Dann aber kann bereits die durch das Produkt $k \cdot T$ (k = Boltzmann-Konstante; T = absolute Temperatur) repräsentierte thermische Quantenenergie so groß sein, daß die Excitonen zwar durch optische Anregung erzeugt, aber sofort thermisch ionisiert, d. h. dissoziiert werden. Dadurch und durch die thermisch bedingte Energieniveaueverbreiterung reduzieren sich die charakteristischen Excitonenabsorptionslinien zu einer „verschliffenen“ Absorptionskante, so daß die Excitonenanregung bei wachsender Temperatur nicht mehr signifikant verfolgt werden kann.

Abb. 6 zeigt eine Messung des Absorptionsspektrums von Germanium bei verschiedenen Temperaturen [3]. Man erkennt deutlich bei tiefen Temperaturen die prominente Excitonenabsorptionslinie zur Excitonenanregung direkt in den Quantenzustand $q = 1$.

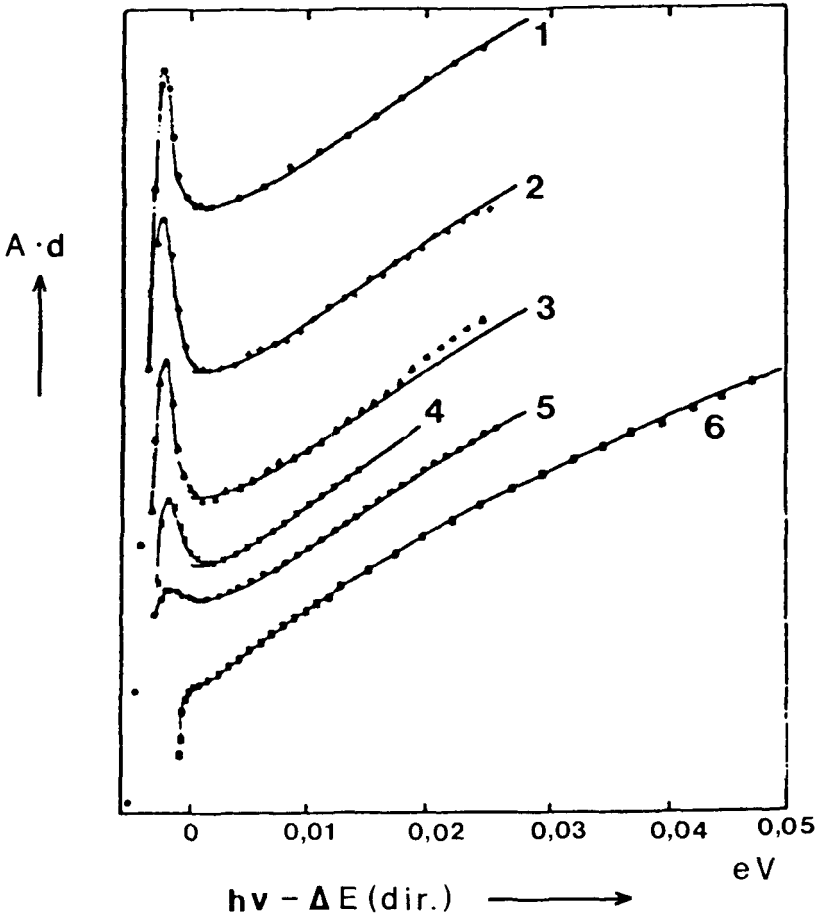


Abb. 6:

Absorptionsspektrum von Germanium im Bereich der direkten Absorptionskante bei Temperaturen zwischen 20 K und 291 K. Aufgetragen ist das Produkt aus Absorptionskoeffizient A und Proben-dicke d als Funktion des Abstandes der Photonenenergie $h\nu$ vom jeweiligen Bandabstand $\Delta E(\text{dir.})$ (jeweils in eV).

Zuordnung der Kurven-Nr. zum Temperaturwert mit Angabe der Größe von $\Delta E(\text{dir.})$ bei dieser Temperatur: 1: 20 K, 0,8892 eV; 2: 77 K, 0,8832 eV; 3: 90 K, 0,8807 eV; 4: 195 K, 0,8455 eV; 5: 249 K, 0,8247 eV; 6: 291 K, 0,8059 eV.

Nach G. G. MacFarlane et al. [3].

Die Excitonen als neutrale Teilchen sind auch unmittelbar als Träger ihrer Anregungsenergie [$\Delta E - R_y(\text{Ex})$] nachgewiesen worden. Sie transportieren z.B. durch ihre thermische Diffusion diese Energie durch den Festkörper in Konkurrenz etwa zu normalen Wärmeleitungsvorgängen. – Aus der korpuskularen Trägerschaft von Anregungs-

energie durch das Exciton resultiert übrigens auch seine Namensgebung (excitare = (lat.) anregen).

Die Excitonen werden nach Abschalten der Bestrahlung wiederum durch Rekombination abgebaut. Die Rekombination noch unmittelbar im Excitonenzustand bedeutet, daß niemals freie Ladungsträger auftreten. Das Elektron verschwindet gewissermaßen im beigelegten freien Platz im Valenzband. Dabei wird die im Excitonenzustand gespeicherte Anregungsenergie in Form von äquivalenten Photonen abgestrahlt. Man kann diese Lumineszenzstrahlung, die ein zum Linien-Absorptionsspektrum analoges Linien-Emissionsspektrum besitzt, leicht spektroskopisch nachweisen. Gerade anhand dieser Lumineszenzstrahlung ist es möglich, die Diffusion der Excitonen experimentell zu verfolgen.

Die Excitonenrekombination erfolgt zeitlich gesehen im allgemeinen wieder in exponentieller Form.

V. Einfluß der Excitonen auf die Photoleitung

Da die Elektronen und Löcher bei tiefen Temperaturen, d.h. bei $kT \ll Ry(Ex)$, und bei Photonenenergien $h\nu$ in der Relation:

$$\Delta E - Ry(Ex) \leq h\nu \leq \Delta E \quad (10)$$

nach ihrer photoelektrischen Generation allesamt zu Excitonen paarweise gebunden sind und das Exciton elektrisch neutral ist, tritt gar keine Photoleitung auf, bzw. die photoelektrische Quantenausbeute ist gleich Null.

Bei steigenden Temperaturen setzt jedoch eine statistisch wachsende thermische Ionisierung der Excitonen ein, so daß die Quantenausbeute kontinuierlich steigt und schließlich den Wert Eins erreicht, wenn sich die Wahrscheinlichkeit der thermischen Ionisation dem Wert Eins nähert.

Während also bei tiefen Temperaturen im Bereich der linienhaften Absorption zur Excitonenproduktion die Photoleitung Null bleibt, tritt bei höheren Temperaturen eine positive Korrelation der Photoleitung bzw. Quantenausbeute zu dem strukturierten Absorptionsspektrum in diesem Spektralbereich auf.

Für Photonenenergien $h\nu \geq \Delta E$, also im Bereich der früher diskutierten Absorptionskante, ist jedoch Photoleitung in jedem Fall positiv mit der Absorption korreliert, da die Excitonen schon vom Erzeugungsprozeß her gesehen dissoziiert sind. Die Quantenausbeute bleibt jedoch bei tieferen Temperaturen kleiner als Eins, da ein Teil der zunächst freien Elektronen und Löcher nach ihrer Thermalisierung in den gebundenen Excitonenzustand übergehen, bevor sie als freie Ladungsträger rekombinieren. Sie sind damit für die Stromleitung nur in geringerem Maße verfügbar. Mangels thermischer Dissoziation bei tiefen Temperaturen rekombinieren die Excitonen dann unmittelbar in sich.

Abb. 5 weist auf diese spektralen Verhältnisse der Photoleitung hin, und zwar für einerseits $kT \ll Ry(Ex)$ und andererseits $kT \gg Ry(Ex)$.

Im Absorptionsbereich der Excitonenproduktion kann in der Photoleitung außer spektraler Strukturlosigkeit (bei tiefen Temperaturen) oder positiver Korrelation zu

dem Linienspektrum der Excitonenanregung (bei höheren Temperaturen) auch der Fall einer negativen Korrelation auftreten. Dies ist dann der Fall, wenn es sich an der betrachteten spektralen Stelle um einen Interbandübergang handelt, dem ein anderer Interbandübergang mit kleinerem Bandabstand, also mit kleineren Photonenenergien überwindbar, vorgelagert ist.

Diese Verhältnisse liegen immer dann vor, wenn der absolut minimale Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband ein sogenannter „indirekter“ ist. Das ist bezüglich der Elektronenanregung eine Situation, bei der für das aus dem Valenzband angehobene Elektron eine Impulsänderung erforderlich ist, die den Impuls des Photons

$$\text{Impuls des Photons } I(\text{Ph}) = h\nu/c \quad (10)$$

mit: c = Vakuumlichtgeschwindigkeit

übersteigt.

In diesem Fall erfolgt der Übergang unter Mitwirkung eines Phonons, d.h. eines Schallquants, dessen Impuls ausreichend groß ist. Solche Interbandanregungen als „Dreierstoß“ sind von geringerer Wahrscheinlichkeit, der entsprechende optische Absorptionskoeffizient also vergleichsweise kleiner als beim „Zweierstoß“, d.h. bei der sogenannten „direkten“ Interbandanregung.

Bei diesen Halbleitern, und sowohl Germanium als auch Silizium zählen dazu, beginnt die Absorptionskante mit einem schwächeren indirekten Interbandübergang, dem ein stärkerer direkter Interbandübergang folgt. Die Absorptionskante verläuft damit „zweistufig“, wie Abb. 7 für Germanium zeigt [4].

Den beiden Einsatzschwellen $\Delta E(1)$ und $\Delta E(2)$ vorgelagert sind die jeweils zugehörigen Excitonenzustände [3], [11]. Betrachtet man nun den Spektralbereich bei $h\nu \approx \Delta E(2) > \Delta E(1)$, so besteht durch die Photoleitungsanregung bei $\Delta E(1)$ an dieser Stelle bereits ein „Untergrund“ von $\Delta \sigma(1)$, zu dem eine Leitfähigkeitsänderung $\Delta \sigma(2)$ hinzutritt, wenn die Photonenenergie den Wert $[\Delta E(2) - R_y(\text{Ex}2)]$ überschreitet.

Die obigen Betrachtungen über die Photoleitung bei Excitonenproduktion bei der direkten Interbandanregung sind nunmehr entsprechend zu erweitern (vgl. Abb. 8):

- a) Bei hohen Temperaturen bleibt es bei der positiven Korrelation.
- b) Bei tiefen Temperaturen jedoch tritt nunmehr eine negative Korrelation zwischen dem Photoleitungs- und Absorptionsspektrum auf: Diejenigen Photonen nämlich, die am direkten Übergang absorbiert werden unter Excitonenprodukten, bleiben photoelektrisch unwirksam. Damit ist aber dort ein Teil der Photonen mit der Quantenausbeute Null „verbraucht“ worden, dementsprechend muß die Gesamtquantenausbeute genau an denjenigen spektralen Stellen selektiv sinken, an denen die Linienabsorption infolge Excitonenproduktion steigt.
- c) Bei mittleren Temperaturen, also etwa bei $k \cdot T = R_y(\text{Ex}2)$ findet sich ein Übergang von der negativen zur positiven Korrelation und damit dort ein strukturloses Photoleitungsspektrum, da die Excitonen etwa zu 50% thermisch ionisiert werden, also etwa hälftig doch freie Ladungsträger entstehen.

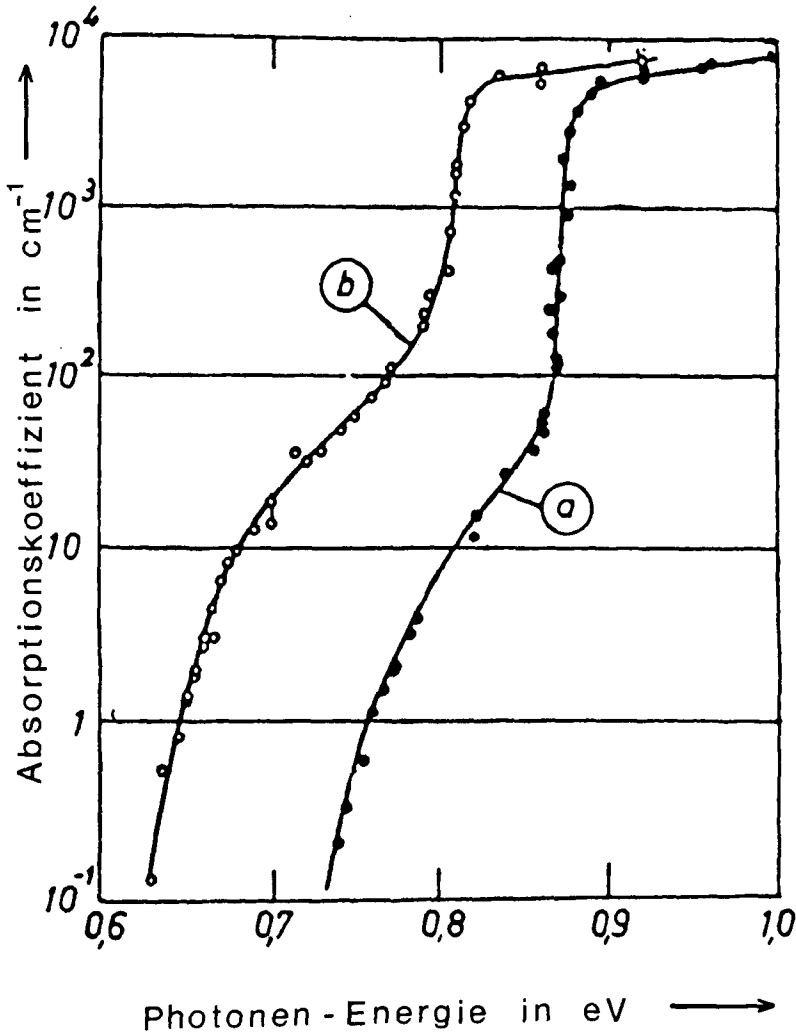


Abb. 7:

Absorptionsspektrum von Germanium im Spektralbereich der indirekten und direkten Interbandanregung bei a) 77 K und b) 300 K. Aufgetragen ist der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie. Die indirekte Absorptionskante erscheint als der steile Anstieg bei den kleineren, die direkte bei den höheren Photonenenergien.

Nach W. C. Dash und R. Newman [4].

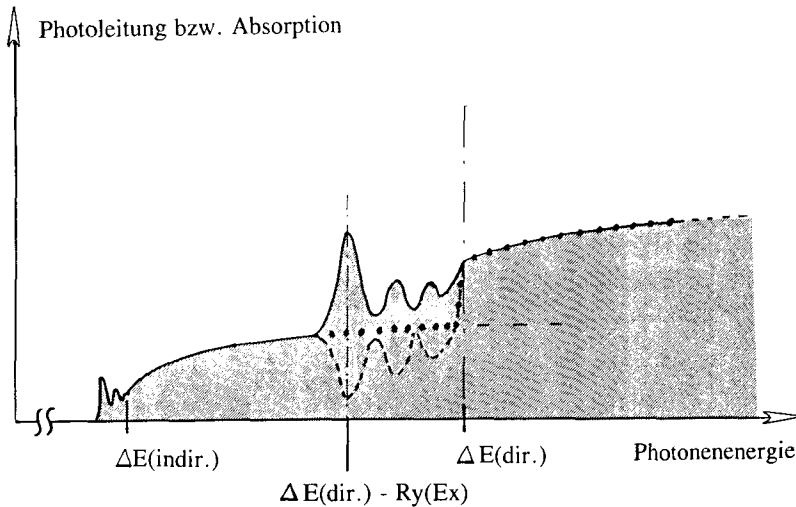


Abb. 8:

Skizze zur Erläuterung der Korrelation zwischen Photoleitung und Absorption im Bereich der direkten Interbandanregung bei Exzitonengeneration. Vorausgesetzt ist die Existenz einer indirekten optischen Interbandanregung bei kleineren Photonenenergien: Photoleitung a) bei $kT \ll Ry(Ex)$ (-----), b) bei $kT \approx Ry(Ex)$ (.....) und c) bei $kT \gg Ry(Ex)$ (——). Der Absorptionsverlauf ist mit Schraffur unterlegt.

Abb. 9 zeigt für Germanium bei tiefen Temperaturen in einem spektralen Ausschnitt im Bereich des direkten Interbandüberganges den Vergleich zwischen dem Absorptionsverlauf und dem Photoleitungsspektrum [5]. Man erkennt sehr schön das Photoleitungsminimum und damit den „Defekt“ in der Quantenausbeute, wenn das „direkte Exziton“ in den Zustand $q = 1$ gebildet wird.

Damit ist es also gelungen, das trotz ansteigender Absorption auftretende selektive Defizit in der Quantenausbeute der Photoleitung durch die Heranziehung von Exziton-Mechanismen zu deuten.

Die Feststellung einer positiven Korrelation zu Exzitonenanregungen ist dagegen weniger deutlich, da, wie oben ausgeführt, bei den notwendigerweise höheren Temperaturen die Exzitonenselektivitäten bereits mehr oder weniger „eingeebnet“ sind (vgl. dazu nochmals Abb. 6).

Es ist allerdings zu bemerken, daß es generell relativ unsicher ist, eine einzeln auftretende Photoleitungsselektivität in der Absorptionskante eindeutig zuzuordnen. Denkbare Ursachen könnten dazu Oberflächeneffekte oder Störstellenzustände in der energetischen Bandlücke sein. Ursache einer negativen Korrelation zwischen Photoleitung und Absorption kann auch einfach eine falsch gewählte Probendicke sein [6]. Abhilfe in Bezug auf eine gesicherte Exzitonenzuordnung kann jedoch die Analyse der „oszillatorischen Magnetophotoleitung“ bringen, der der nächste Abschnitt gewidmet ist.

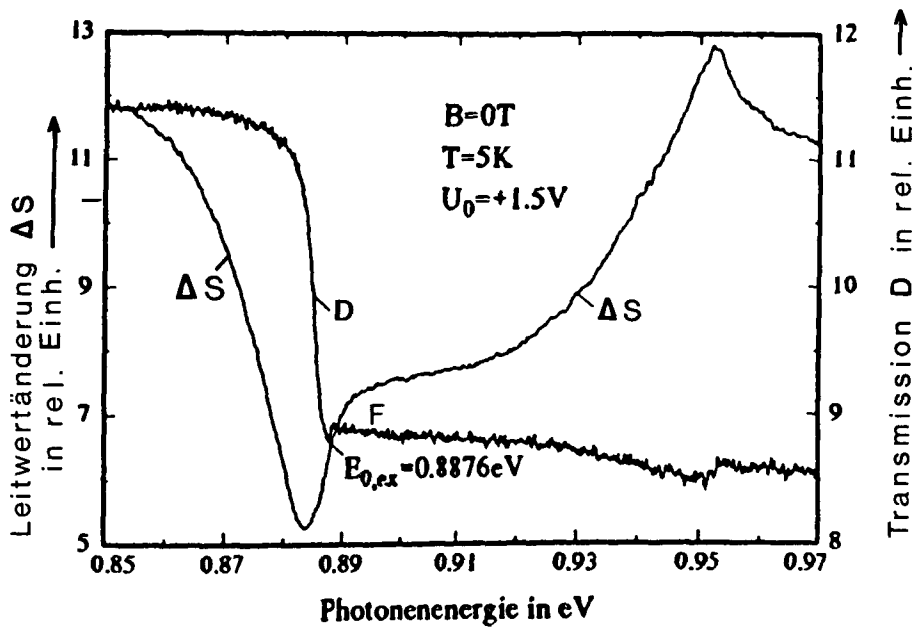


Abb. 9:

Spektrum der Durchlässigkeit D und der Leitwertänderung ΔS
 im Bereich der direkten Absorptionskante von Germanium (Probendicke $8 \mu\text{m}$) bei der Temperatur
 5 Kelvin. Der bei $0,883 \text{ eV}$ Photonenenergie erscheinende Quantenausbeutedefekt in der Leitwert-
 änderung (selektives Minimum dort) wird der Excitonen- generation zugeordnet.

Nach F. R. Keßler und C. Wittchen [5].

VI. Magnetophotoleitung und Excitonen

Der spektrale Verlauf von Absorption und Photoleitung für $h\nu > \Delta E$ ist in seinem kontinuierlichen Verlauf von der Einsatzkante an wesentlich geprägt durch den ebenso kontinuierlichen Verlauf der Zustandsdichten in Valenzband und Leitungsband. Der Begriff „Zustandsdichte“ bezeichnet hier die Konzentration der möglichen Quantenzustände pro Energieintervall. Die kontinuierlich verlaufende Zustandsdichte ist es auch, die zu der Berechtigung führt, die Bänder in Abb. 2 und 3 als „Kontinua“ zu bezeichnen.

Einfachen, aber grundsätzlichen theoretischen Rechnungen nach wächst die Zustandsdichte $D(E)$ eines Bandes wie folgt mit dem energetischen Abstand vom Bandrand $E(1)$ bzw. $E(2)$ (vgl. Abb. 10 für $B = 0$ und $E \geq E(2)$):

$$D(E) \sim \sqrt{|E - E(1,2)|}; \quad E \leq E(1), \quad E \geq E(2) \quad (11)$$

Setzt man den Halbleiter einem Magnetfeld aus, so ändert sich der Verlauf der Zustandsdichte dramatisch: Das Energiekontinuum spaltet in sogenannten Landau-Niveaus auf, die sich in periodischen Abständen, charakterisiert durch die Landau-Quantenzahl „L“ wiederholen. Die Zustandsdichte verläuft dann in „Sägezahnform“ mit jeweils einer Singularität bei $E - E(L) = 0$ (siehe Abb. 10). Für die Energie des Landau-Niveaus $E(L)$ gilt dabei (hier für freie Elektronen im Leitungsband angegeben, die Verhältnisse im Valenzband für Löcher sind analog):

$$E(n, L) = E(2) + \hbar \cdot e \cdot B \cdot (0,5 + L)/m(n) \quad (12)$$

mit: B = magnetische Induktion

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\hbar = h/2\pi$$

Die entsprechende Zustandsdichte im Leitungsband hat die Energieabhängigkeit

$$D(n, E, B \neq 0) \sim \sum_L 1/[E - E(n, L)]^{1/2} \quad (13)$$

mit jeweils $E > E(L)$ für jedes L .

Da die optischen Übergänge bei zur Lichteinstrahlungsrichtung parallelem Magnetfeld (sogenannte „Faraday-Konfiguration“, die im folgenden als existent vorausgesetzt ist) ohne Änderung der Quantenzahl „L“ vom Valenzband ins Leitungsband führen, ist das Absorptionsspektrum „oszillatorisch“ moduliert [12]. Ähnliches gilt demnach auch für das Photoleitungsspektrum [8].

Bei dem optischen Übergang werden nun jeweils wieder Excitonen gebildet, so daß sich energetisch vor jedem Energieschwellwert

$$\Delta E (\text{Schwellwert}; L, B) = \Delta E (B = 0) + \hbar \cdot e \cdot B \cdot (0,5 + L) \frac{1}{m(n) + m(p)} \quad (14)$$

optisch eine Excitonenlinienstruktur gemäß Gl. (6) ausbildet.

Damit wiederholt sich die oben diskutierte Frage der Korrelation zwischen Absorption und Photoleitung in periodischen Abständen. Es ist verständlich, daß sich nun bei derart oszillatorischen Spektralfunktionen Aussagen zum positiven oder negativen

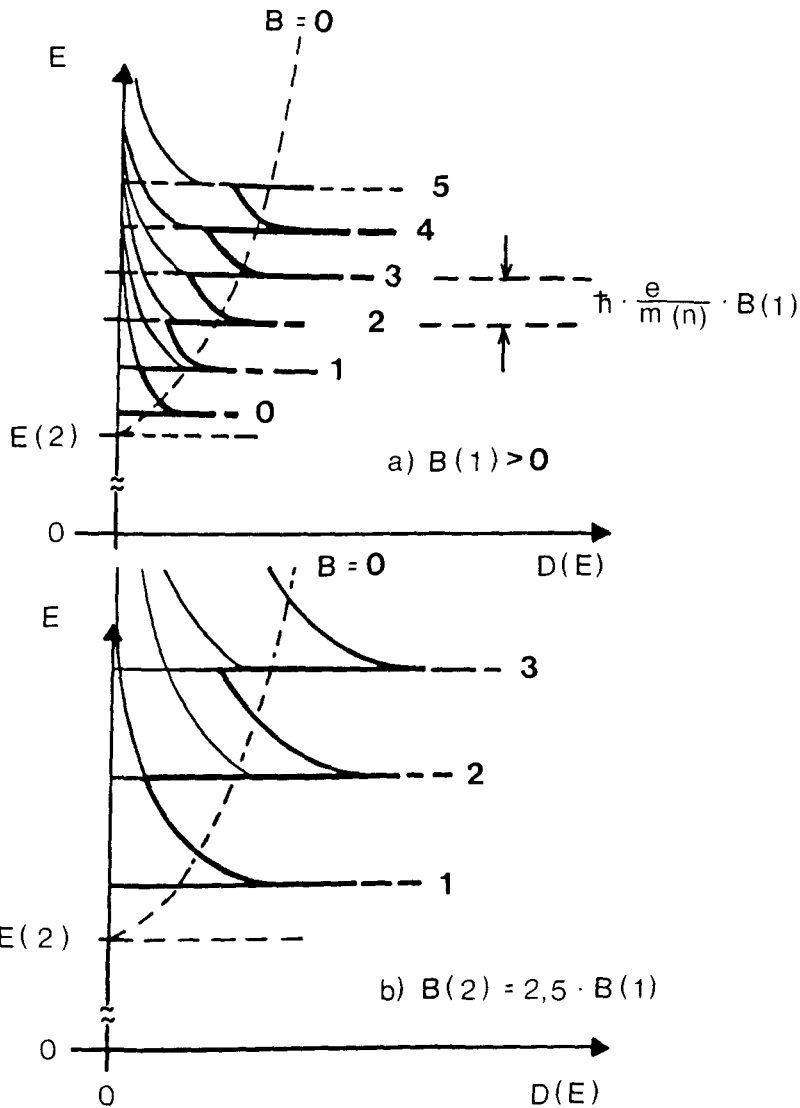


Abb. 10:

Skizze zur Umordnung der Zustandsdichte $D(E)$ im Leitungsband eines Halbleiters im Magnetfeld: (----) für $B=0$ sowie a) $D(E)$ für $B(1) > 0$ und b) $D(E)$ für $B(2) > B(1)$. Die Quantenzahlen „L“ sind an die Landau-Niveaus angetragen.

Korrelationsverhalten mit sehr viel größerer Sicherheit treffen lassen. Damit ist dann auch die Rolle der Excitonen in der Photoleitung in Abhängigkeit von der Temperatur im Sinne der oben geführten Diskussion sehr viel signifikanter zu beurteilen.

Diese Sicherheit wird dadurch erhöht, daß man die Abstände zwischen den Landau-Niveaus eines Bandes proportional zum Magnetfeld verändern kann (vgl. Gl. (12) und Abb. 10), denn der energetische Abstand δE berechnet sich, wie in Gl. (12) angegeben, im Sinne der Zyklotronresonanztheorie freier Ladungsträger zu:

$$\delta E = \hbar \cdot e \cdot B/m \quad (15)$$

Auf diese Weise kann man die Oszillationsperiode der Absorption bzw. Photoleitung kontinuierlich variieren und damit ausschließen, daß Maxima oder Minima im Spektralverlauf durch „zufällige“ Energiestrukturen, etwa durch Störstellen bedingt, entstanden sind.

Abb. 11 zeigt die „oszillatorische Magnetophotoleitung“ von Germanium im Spektralbereich der einsetzenden direkten Interbandanregung bei verschiedenen Temperaturen [6]. Man erkennt eindeutig den Korrelationswechsel beim Übergang von tiefen zu hohen Temperaturen mit einem dazwischen liegenden praktisch strukturlosen Spektralverlauf.

Damit hat sich die Rolle der Excitonen bei der Eigenphotoleitung so erwiesen, wie sie oben in Einzelschritten entwickelt wurde. Die „oszillatorische Magnetophotoleitung“ hat dazu eine signifikante Bestätigung geliefert.

VII. Schlußbemerkungen

Es war das Anliegen der vorliegenden Ausführungen, einen Einblick zu geben in das moderne atomistische Verständnis der optischen Anregungsmechanismen, die bei einem Halbleiter zu dem Phänomen der Photoleitung, genauer gesagt, der „Eigenphotoleitung“ führen. Dabei spielen das wellenmechanisch zu interpretierende „Loch“ und die Bildung von Excitonen eine wesentliche Rolle.

Es erscheint selbstverständlich, daß ein Phänomen dieser Art, über das seit seiner Entdeckung im Jahr 1873 tausende von wissenschaftlichen Arbeiten erschienen sind, das an dutzenden von Materialien untersucht worden ist und das in der Optoelektronik eine eminente technische Bedeutung erlangt hat, hier nicht in allen Details dargestellt und nicht jede Aussage dazu im Einzelnen begründet werden kann.

Auch sind alle Konsequenzen weggelassen worden, die die Photoleitung als Experiment interessant machen, um andere mikrophysikalische Halbleiterparameter zu bestimmen. Nur auf die Bestimmungsmöglichkeit der trägen Masse eines freien Elektrons bzw. eines freien Loches, im allgemeinen als die jeweilige „effektive Masse“ bezeichnet, sei hier noch verwiesen. Sie ergibt sich aus der Analyse der Oszillationsperiode in der „oszillatorischen Magnetophotoleitung“, denn diese enthält nach Gl. (15) diesen Wert ohne Verknüpfung mit anderen Parametern.

Ausgeklammert wurden insbesondere die Phänomene einer Beweglichkeitsänderung bezogen auf die Beweglichkeit der bereits im Dunkeln vorhandenen freien Ladungsträger. Dabei kann es sich grundsätzlich um zwei unterschiedliche Prozesse handeln:

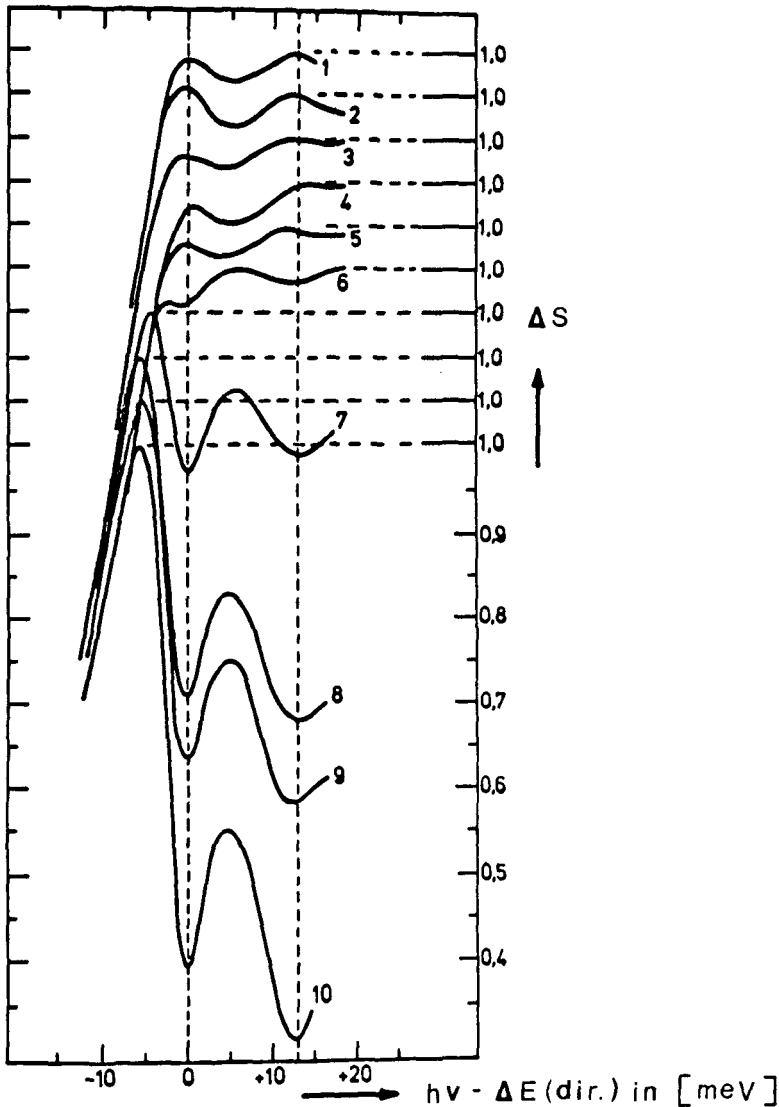


Abb. II:

Photoleitungsspektrum von Germanium im Spektralbereich der direkten Interbandanregung bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektralverschiebung infolge der Temperaturabhängigkeit von $\Delta E(\text{dir.})$ (vgl. Abb. 6) ist zurückkorrigiert. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren der gemessenen Leitwertänderung ΔS (in willkürlichen Einheiten) parallel zur Ordinate um ein entsprechendes Stück verschoben.

Zuordnung der Kurven-Nr. zum Temperaturwert: 1: 320 K; 2: 298 K; 3: 285 K; 4: 250 K; 5: 215 K; 6: 195 K; 7: 180 K; 8: 160 K; 9: 140 K; 10: 107 K.

Nach F.R. Keßler und W. Olsowski [6].

Zum einen können die photoelektrisch generierten freien Ladungsträger selbst eine geänderte Beweglichkeit besitzen. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn bei $h\nu \gg \Delta E$ diese eine geänderte effektive Masse haben, weil sie in höheren Bandzuständen existieren (Stichwort „heiße Elektronen“). Zum anderen kann durch die photoelektrisch erzeugten freien Ladungsträger die Beweglichkeit der bereits im Dunkeln vorhandenen Ladungsträger verändert werden. Z. B. tritt diesbezüglich im Selen eine Beweglichkeitserhöhung auf, weil innere Potentialbarrieren durch die zusätzlichen freien Ladungsträger abgebaut werden. — Derartige Effekte spielen jedoch im „Normalfall der Photoleitung“ keine oder nur eine seltene und spezifische Rolle.

Unerwähnt bleiben mußte ferner, daß man eine entsprechende Analyse, wie die hier vorgetragene, auch im Bereich der indirekten(!) optischen Interbandanregung durchgeführt hat [9], [10], [15]. Übergangen wurden auch kleinere Veränderungen in der Excitonen-Dissoziationsenergie, die darauf beruhen, daß die Excitonen an Störstellen im Festkörper gebunden sein können [7]. — Weiterhin ist unerwähnt geblieben, daß man Excitonen auch auf andere Art und Weise dissoziieren kann, um ihre Existenz bzw. um ihr „Verzweigungsschicksal“ zwischen innerer Rekombination und Dissoziation nachzuweisen [11], [13].

Trotz dieser Beschränkungen wird man jedoch die Grundlagen der Interpretation der Photoleitung entnehmen können, die als „experimentum crucis“ für den Nachweis von Halbleitereigenschaften gilt. Bei einer weitergehenden Analyse spielen die Temperaturvariationen eine Rolle und, das muß nicht gesondert betont werden, die optische Spektralanalyse der Absorption und der Photoleitung selbst.

Experimente dieser Art stellen eine Frage an die Natur. Ihre Antwort und das Verständnis dieser Antwort sind Bestandteil unserer exakten Naturwissenschaft.

Literatur

- [1] W. Smith, *Nature* / London, vol. 7 (1873), p. 303.
- [2] F. S. Goucher, *Phy. Rev.*, vol. 78 (1950), p. 816.
- [3] G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, and V. Roberts, *Proc. Phys. Soc. / London*, vol. 71 (1958), p. 863.
- [4] W. C. Dash and R. Newman, *Phys. Rev.*, vol. 99 (1955), p. 1151.
- [5] F. R. Keßler und C. Wittchen, *Wiss. Berichte HMFA Braunschweig* (ISSN 0723-9459), vol. 11 (1989/90) — im Druck.
- [6] F. R. Keßler and W. Olsowski, *phys. stat. sol.*, vol. 89 (1978), p. 389.
- [7] Zur generellen Information sei empfohlen: K. Cho (Editor), *Excitons*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [8] F. R. Keßler und H. Schmidt, *Z. Naturforschung*, vol. 22a (1967), p. 1566.
- [9] F. R. Keßler, J. Nieder, R. Nies, and E. Gaulke, *phys. stat. sol. (b)*, vol. 147 (1988), p. K143.
- [10] F. R. Keßler and J. Nieder, *phys. stat. sol. (b)*, vol. 156 (1989), p. K45.
- [11] Taneo Nishino, Mitsugu Takeda, and Yoshihiro Hamakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 37 (1974), p. 1016.
- [12] A. V. Varfolomeev, B. P. Zakharchenya, A. Ya. Ryskin, R. P. Seisyan, and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 11 (1977), p. 1353.
- [13] J. P. Akimchenko, V. S. Vavilov, A. F. Plotnikov, and A. A. Sokolova, *Soviet. Phys. — Solid State*, vol. 10 (1968), p. 770.

- [14] J. Jaumann, p. 1–39 in: F. Sauter (Herausgeber), Halbleiterprobleme, vol. 5, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1960.
- [15] G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, and V. Roberts, Phys. Rev., vol. 108 (1957), p. 1377.

ANHANG:

Geschichte der Photoleitung

- 1873 Entdeckung der Photoleitung von Selen in der Überseekabelstation von Valentia/Irland: Beobachtung von Superintendent Mai, publiziert von Willoughby Smith: „Effect of light on Selenium during the passage of an electric current“ (Nature / London, vol. 7 (1873), p. 303 unter dem Datum: 20. 2. 1873). Bereits am 12. 2. 1873 wurde dieser Befund von W. Smith durch Latimer Clark der Society of Telegraph Engineers mitgeteilt. W. Smith war „Electrician“ der Telegraph Construction Company.

Im gleichen Band der „Nature“ erscheinen auf Seite 340 unter dem Datum vom 6. 3. 1873 von Harry Napier Draper und M. L. Sale getrennte Anfragen bezüglich Details der Entdeckung bzw. zur Realisierung der Experimente, die W. Smith in demselben Band der „Nature“ auf Seite 361 unter dem Datum vom 13. 3. 1873 in einem am 11. 3. 1872 geschriebenen und mit der Ortsangabe „Wharf Road, City Road“ versehenen Artikel kurz beantwortet.

Am 8. Mai 1873 liest Francis Sibson, Vizepräsident der Royal Society, London, der Gesellschaft den Bericht von Lieutenant M. L. Sale vor, der von J. N. Lockyer am 28. 3. 1873 eingegangen war [Proc. Roy. Soc. (London) vol. 21 (1873), p. 283–285]. M. L. Sale konstatierte in seinem Bericht den Effekt und ergänzt ihn durch weitere Versuche, insbesondere durch Messungen zur spektralen Abhängigkeit der Photoleitung des kristallinen Selen.

Eine erste Mitteilung in deutscher Sprache über seine Messungen machte M. L. Sale in den: Pogg. Ann. (= Ann. d. Physik u. Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf), vol. 150 (1873), p. 333–336.

- 1875 Erweiterung dieser Entdeckung durch W. Siemens auf „metallisches“ Selen und Bau eines ersten „Selen-Photometers“: W. Siemens, Pogg. Ann. (= Ann. d. Physik u. Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf) vol. 159 [9. Band der 6. Reihe] (1876), p. 117–141.
- 1876 Entdeckung der Photoleitung von Tellur durch W. G. Adams, Proc. Roy. Soc. (London), vol. 24 (1876), p. 163 und Pogg. Ann. (= Ann. d. Physik u. Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf) vol. 159 [9. Band der 6. Reihe] (1876), p. 629–631.
- 1876 Entdeckung einer durch Licht erzeugten Elektromotorischen Kraft (EMK) an einem Selen-Metall-Kontakt durch W. G. Adams und R. E. Day: Proc. Roy. Soc. A, vol. 25 (1877), p. 113. Damit erste Kenntnis eines „photovoltaischen Effektes“ an Festkörpern.

- [1888 Entdeckung des Äußeren Lichtelektrischen Effektes durch W. Hallwachs an Metallen, also 15 Jahre nach(!) der Entdeckung der Photoleitung an Halbleitern. – Der Hallwachs-Effekt ist das Basisphänomen zur Konstruktion der „Photozelle“.]
- 1922 Untersuchungen von B. Gudden und R.W. Pohl, Göttingen, zum Zusammenhang zwischen Photoleitung und Lumineszenz sowie Prägung des Begriffs „Quantenausbeute“ in Bezug auf den „Inneren Lichtelektrischen Effekt“ (Phys. Z., vol. 23 (1922), p. 417).
- Bis 1923 erschienen mehr als 1500 Arbeiten, und es wurden mehr als 100 Patente erteilt, ohne daß der mikrophysikalische Mechanismus der Photoleitung im entferntesten aufgeklärt worden wäre.
- 1923 Entdeckung der Photoleitung an einem dritten(!) Element: Feststellung der Photoleitung von Kohlenstoff in seiner Modifikation als Diamant durch B. Gudden und R.W. Pohl.
- 1923 und folgende Jahre: Systematische Untersuchungen zur Photoleitung von Selen und Diamant durch B. Gudden und R.W. Pohl in Göttingen. Für den Wert der „Quantenausbeute“ fanden sie am Diamant den Wert nahe bei Eins.
- Von einem allgemeinen Verständnis der Photoleitung war man jedoch immer noch weit entfernt. Man war eben „an die quietschende Türangel der Physik geraten, an der es vergleichsweise galt, die klassische Mechanik zu studieren“. So kam die Photoleitung lange Zeit in Mißkredit, da sie von zu vielen Nebenbedingungen und „Zufälligkeiten“ abzuhängen schien.
- 1927 Entdeckung der Photoleitung eines vierten(!) Elementes, und zwar von Schwefel durch B. Kurrelmeier.
- 1930 Feststellung des Einflusses eines Magnetfeldes auf die Photoleitung von Cuprit [Mineral des Kupferoxidul = Cu_2O] durch O. von Auwers bei der Fa. Siemens. Nichtquantitative Feststellung einer ca. 1%-igen Widerstandsänderung des beleuchteten Cuprits bei Anlegen des Magnetfeldes, damit erste Untersuchungen zur „Magnetophotoleitung“.
- 1931 Entdeckung einer EMK parallel zur Einstrahlungsrichtung bei der Photoleitung durch H. Dember („Dember-Effekt“) an Cuprit und Proustit [Mineral = Ag_3AsS_3]. – Ursache des Dember-Effektes ist die ambipolare Diffusion der photogenerierten freien Elektronen und Löcher: Die EMK kompensiert die unterschiedliche Diffusionsspannung im Sinne der Randbedingung der elektrischen Stromlosigkeit.
- 1933 Entdeckung der Photoleitung von Bleisulfid (PbS).
- 1934 Systematische Untersuchungen zur „Magnetophotoleitung“ durch I. K. Kikoin und M. M. Noskov in den UdSSR an Kupferoxidul.
- 1935 Entdeckung des Photoelektromagnetischen Effektes („PEM-Effekt“) an Cuprit durch G. Groetzinger: Phys. Zeitschr., vol. 36 (1935), p. 169–173. – Der PEM-Effekt ist das Auftreten einer Elektromotorischen Kraft (EMK) transversal zur

Beleuchtungsrichtung und transversal zu einem in der Probe existierenden Magnetfeld. Ursache ist die Lorentzkraft an in Einstrahlungsrichtung infolge des eigenen Konzentrationsgefälles diffundierenden freien, d.h. photogenerierten, Ladungsträgern. Der PEM-Effekt wurde so bei einer Beleuchtungsstärke von 5000.000 Lux und bei einer magnetischen Induktion von 2,7 Tesla gefunden.

- 1945 Nach dem 2. Weltkrieg schlagartige Steigerung im Verständnis der Photoleitung in Parallelentwicklung mit der Halbleiterelektronik (Kristallgleichrichter und Transistor):
- 1946 Entdeckung der Photoleitung von Germanium durch S. Benzer und Silizium durch G. K. Teal, J. R. Fischer und A. W. Treptow.
- 1950 Bestimmung der Quantenausbeute für die Eigenphotoleitung in Germanium mit einem Wert praktisch gleich Eins bei Zimmertemperatur durch F. S. Goucher [Phys. Rev., vol. 78 (1950), p. 816].
- 1950 Systematische Erkenntnisse über die Photoleitung der Elemente liegen vor [T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, London, 1952, Butterworths Sci. Publ.; als Buchveröffentlichung der Dissertation von T. S. Moss, Cambridge, 1950].

Aus heutiger Sicht läßt sich feststellen:

Photoleitung zeigen die folgenden Elemente in den Hauptgruppen im Periodensystem:

III	IV	V	VI	VII
B	C			
	Si	P	S	
	Ge	As	Se	
	Sn	Sb	Te	J

Zu den Elementhalbleitern treten die Verbindungshalbleiter. Die wichtigsten Typen sind die III-V-Halbleiter (H. Welker, Z. Naturforschung, vol. 7a (1952), p. 744) und die II-VI-Halbleiter.

Die Photonenmindestenergie bei der „Eigenphotoleitung“ liegt etwa zwischen 0,15 eV (InSb) und 5,3 eV (Diamant) – vgl. dazu die Photonenmindestenergie beim Äußeren Lichtelektrischen Effekt: von etwa 1,0 eV (Cäsium) bis etwa 4,0 eV (Wolfram).

Photoleitung zeigen auch Organische Verbindungen, die deshalb als „Organische Halbleiter“ bezeichnet werden. Ein bekannteres Beispiel ist Anthrazen [= C(14)H(10)]. Die Photonenmindestenergie liegt meist bei etwa 3 eV (UV-Bereich).

Photoleitung tritt auch durch photoelektrische Ionisation von Fremdatomen in Halbleitern auf („Störstellenphotoleitung“). Die Photonenmindestenergie beträgt dann je nach energetischer Lage des Donator- oder Akzeptorniveaus etwa zwischen 0,01 eV und 0,3 eV.

1955 Erste Absorptionsmessungen zur Differenzierung zwischen „direkten“ und „indirekten“ optischen Interbandübergängen bei Silizium und Germanium, jedoch noch ohne Berücksichtigung von Excitonen:

- a) G. G. MacFarlane and V. Roberts, Phys. Rev., vol. 97 (1955), p. 1714–1716; und: Phys. Rev., vol. 98 (1955), p. 1865–1866
- b) W. C. Dash and R. Newman, Phys. Rev., vol. 99 (1955), p. 1151–1155.

Als weitere photoelektrische Effekte sind bekannt:

- 1.) Negative Photoleitung (F. Stöckmann, Z. Phys., vol. 143 (1955) p. 348–356).
- 2.) Spektral oszillatorische Magnetophotoleitung (F. R. Keßler und H. Schmidt, Z. Naturforschung, vol. 22a (1967), p. 1566–1571).
- 3.) Photoleitung durch Dissoziation von Excitonen (J. P. Akimchenko, V. S. Vavilov, A. F. Plotnikov und A. A. Sokolova 1968).
- 4.) Persistierende Photoleitung (I. V. Markevich und M. K. Sheinkman, Sov. Phys.-Solid State, vol. 12 (1971), p. 2533; H. J. Queisser and D. E. Theodorou, Phys. Rev. Lett., vol. 43 (1979), p. 401–404).
- 5.) Photoleitung als Folge geänderter Beweglichkeit
 - a) „Beweglichkeitsphotoleitung“ durch Anregung von Majoritätsträgern zu höheren Energien. Dort andere effektive Masse und/oder modifizierte Streuung (T. S. Moss, J. Phys. Chem. Solids, vol. 22 (1961), p. 117).
 - b) „Verstärkung“ des inneren lichtelektrischen Effektes durch Beweglichkeitserhöhung infolge des Abbaus von Potentialbarrieren für die Majoritätsträger (am Selen: J. Stuke 1953).
- 6.) Quantenausbeute > 1 infolge Stoßionisation bei der Thermalisierung der Photoladungsträger (mit $h\nu \gg$ Bandlücke erzeugt).
- 7.) Sensibilisierung der Photoleitung durch Adsorption von „Farbstoffen“.
- 8.) Speicherniveaus („traps“) verzögern die Rekombination der Photoladungsträger und beeinflussen die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung.